

## 恒能量同步荧光法测定

## 食品中的多环芳烃

章汝平, 郭健

(龙岩学院化学与材料工程系, 福建龙岩 364000)

**摘 要:** 建立了食品中多环芳烃的恒能量同步荧光光谱测定方法。样品经环己烷超声波提取, 硅胶过柱。优化了六种多环芳烃(PAHs)化合物的测定条件。六种样品(PAHs)回收率范围为 77.48%~101.76%; 相对标准偏差为 0.97%~2.19%。结果表明, 此方法具有灵敏度高, 准确度好, 能同时分离测定六种多环芳烃化合物的优点, 适合于食品中多环芳烃化合物的分析测定。

**关键词:** 食品, 多环芳烃, 恒能量同步荧光

**Abstract:** A method for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food by constant-energy synchronous fluorimetry was established. The samples were extracted ultrasonically with cyclohexane and then cleaned up by the silica column. Six samples of PAHs were separated and quantified. The recoveries ranged from 77.48% to 101.76% and the relative standard deviations were 0.97%~2.19%. This method was sensitive, accurate and suitable to the determination of PAHs in food.

**Key words:** food; polycyclic aromatic hydrocarbons; constant-energy synchronous fluorimetry

中图分类号: TS207.5 文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2007)12-0198-03

多环芳烃(PAHs)是环境常见的污染物之一, 来源于有机物热解和不完全燃烧, 在空气、水、土壤等环境中广泛分布。水、空气、土壤中 PAHs 含量的测定, 国内外研究报道的较多, 食品中 PAHs 含量的测定, 国外屡有报道<sup>[1-3]</sup>, 但国内报道<sup>[4]</sup>较少。由于食品产地环境受到污染, 致使 PAHs 在食品中存在, 同时加工方式不同, 也会影响食品中 PAHs 的含量。不同国家和地区, 烹饪方法和饮食习惯不同, 从食品中摄入的 PAHs 量也不相同。各类食品中以烟熏食品 PAHs 的污染最为严重, 而我国烟熏食品风味独特, 为广大消费者所青睐。长期食用含有 PAHs 的食物

对健康将产生潜在威胁<sup>[5-7]</sup>。因此, 分析检测烟熏食品中 PAHs 含量, 了解我国烟熏食品中 PAHs 的污染程度并制定相应的卫生标准, 有着重要的卫生学意义。本文对食品样品采取萃取、浓缩、净化的方法, 提取食品中的多环芳烃, 采用恒能量同步荧光光谱分析, 建立了食品中多环芳烃含量的检测方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

苯并[a]芘、葱、2,3-苯并芘、呋啉、苯并[a]葱、苯并[k]荧葱、荧葱 标准物质, 纯度 >99%, Sigma-Aldrich; 环己烷 分析纯重蒸后使用。

荧光分光光度计 FLUORAT-02-PANORAMAN 俄罗斯刘梅克公司; AS3210 超声波清洗器 天津奥特赛恩斯仪器有限公司; RE-52AA 旋转蒸发器 上海亚荣生化仪器厂。

### 1.2 实验方法

**1.2.1 PAHs 的提取** 本实验所测样品均来源于市售烧烤豆腐、美味香辣鱼、铁板烧牛肉串、鸡腿堡、美味肉脯。测定时按取样要求称取一定量的样品, 剁碎, 放于烘箱中进行低温烘干(50℃), 烘干后进行研磨。称取 5g 于 50mL 具塞比色管中, 加入环己烷溶液 25mL 浸泡过夜后, 再分别超声提取两次, 每次 20min。提取液全量移入浓缩瓶中, 于旋转蒸发器上浓缩至 1mL。

**1.2.2 净化** 将浓缩液全量移入装有 8g 硅胶的层析柱上, 用 20mL 环己烷淋洗层析柱, 淋洗液收集于浓缩瓶中, 于旋转蒸发器上浓缩近干, 用环己烷溶解定容后, 进行同步荧光分析测定。

**1.2.3 样品测定** 将装有经提取、浓缩后的试样净化液的石英液池置于仪器的样品池架中, 在单色仪狭缝宽度 5nm、扫描速率 120nm/min、恒能量差  $\Delta \bar{\nu} = 1400 \text{cm}^{-1}$  条件下, 绘出 300~500nm 范围内的恒能量同步荧光光谱, 比较样品和标样恒能量同步荧光光谱的峰高, 进行峰高定量。图 1 为烧烤豆腐、美味香辣鱼、铁板烧牛肉、美味肉脯的恒能量光谱图。由图 1 可见, 利用恒能量同步荧光光谱, 在能量差  $\Delta \bar{\nu} = 1400 \text{cm}^{-1}$  可分辨出烧烤豆腐、美味香辣鱼、铁板烧牛肉、美味肉脯中含有呋啉(313, 330nm)、苯并[a]葱(362nm)、苯并[a]芘(382nm)、苯并[k]荧葱(400nm)和葱(358nm)、2,3-苯并芘(352nm)。

收稿日期: 2007-05-24

作者简介: 章汝平(1956-), 男, 副教授, 主要从事食品分析研究。

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(D0410027); 福建省教育厅资助项目(JB04181)。

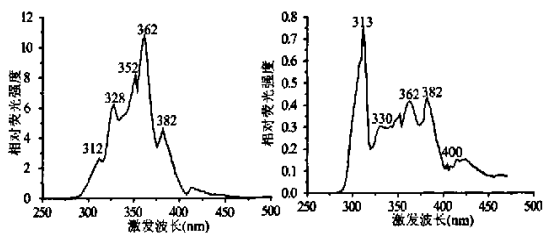


图1-a 香辣鱼恒能量荧光光谱图

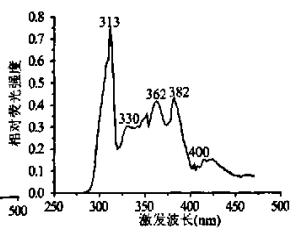


图1-b 铁板烧牛肉恒能量荧光光谱图

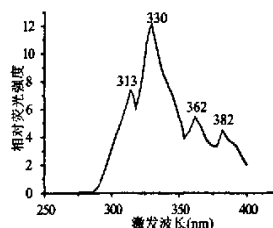


图1-c 鸡腿堡肉恒能量荧光光谱图

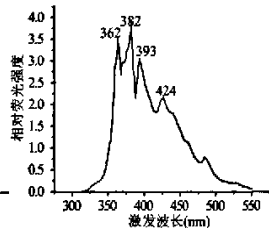


图1-d 美味肉脯恒能量荧光光谱图

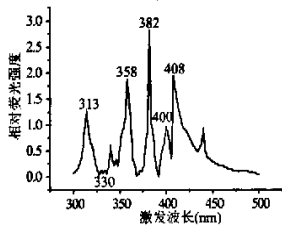


图1-e 烧烤豆腐恒能量荧光光谱图

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶剂选择

在单色仪狭缝宽度 5nm, 恒能量差  $\Delta \bar{\nu} = 1400\text{cm}^{-1}$  条件下, 分别测定环己烷、二氯甲烷和苯溶剂的恒能量同步荧光光谱, 环己烷和苯在测定范围无背景干扰, 且环己烷的光谱灵敏度高于苯, 故采用环己烷为溶剂。

### 2.2 恒能量同步荧光光谱条件的选择

一般多环芳烃(PAHs)的振动能层间隔在  $1400\sim 1600\text{cm}^{-1}$  间, 这样一个振动能层间隔能量定义为单振量子单位。用相当于单、双、叁振量子单位的恒能量差值  $\Delta \bar{\nu}$  和  $235\text{cm}^{-1}$  (斯托克斯位移值) 对食品中的多环芳烃进行恒能量同步扫描, 测绘恒能量同步荧光光谱, 结果表明, 用单振量子单位即能量差  $1400\text{cm}^{-1}$  使光谱简化, 特征峰明显。因此, 采用  $\Delta \bar{\nu} = 1400\text{cm}^{-1}$  为本法的恒能量差值。

### 2.3 提取条件的选择

样品中多环芳烃的提取方法很多, 如充氮升华法、索氏提取法、超声波提取法、固相萃取法、固相微萃取法和超临界流体提取法等。本实验选用的超声波提取法具有方便快速、溶剂用量少等优点。

### 2.4 线性及检出限

采用外标法测定其工作曲线, 结果如表 1。本法线性范围很宽, 但实际样品中多环芳烃含量差别较大, 因此需根据实际情况选取工作曲线的线性范围。

### 2.5 方法的精密度和准确度实验

为考察方法的准确度, 在样品中加入 PAHs 的混

表 1 回归方程和检测限

检测物	线性范围(ng/mL)	回归方程	相关系数(r)	标准偏差(SD)	检测限(ng/mL)
呋唑	0~1000	$Y = 8.62 \times 10^3 X + 0.023$	0.9994	1.32	0.46
苯并[a]蒽	0~1000	$Y = 1.40 \times 10^3 X + 0.034$	0.9993	1.76	0.37
苯并[k]荧蒽	0~1000	$Y = 5.81 \times 10^3 X + 1.82$	0.9987	2.19	1.13
苯并[a]芘	0~1000	$Y = 9.58 \times 10^3 X + 0.64$	0.9995	0.97	0.30
蒽	0~1000	$Y = 7.32 \times 10^3 X + 0.21$	0.9980	1.34	0.55
2,3 苯并芴	0~1000	$Y = 1.05 \times 10^3 X + 0.33$	0.9995	1.93	5.51

表 2 方法的回收率(n=2)

检测物	存在量(ng)	添加量(ng)	总测得量(ng)	回收率(%)
呋唑	12.72	15.00	28.21	101.76
苯并[a]蒽	15.92	15.00	29.87	96.60
苯并[a]芘	65.42	60.00	123.35	98.35
2,3 苯并芴	4.11	5.00	9.03	99.12
苯并[k]荧蒽	5.89	5.00	9.71	89.16
蒽	67.31	60.00	98.65	77.48

表 3 样品测定结果

检测物	多环芳烃换算成样品中含量( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )				
	烧烤豆腐	美味香辣鱼	铁板烧牛肉	鸡腿堡	美味肉脯
苯并[a]芘	22.65	6.92	65.42	69.30	69.69
苯并[k]荧蒽	15.92	-	3.41	-	-
苯并[a]蒽	-	4.94	5.89	4.19	3.80
2,3 苯并芴	-	4.11	-	-	-
蒽	67.31	-	-	-	-
呋唑	-	-	-	12.72	-

注: - 表示未检出。

合标准液,分别测定加标前后样品进样液中各 PAHs 的含量,并采用索氏提取和超声波提取进行双样平行测定,计算各 PAHs 的回收率,结果见表 2。

从加标后的回收率来看,除了葱的回收率较低外,回收结果还是比较令人满意的。

## 2.6 样品测定结果

用本文所建立的方法测定了 5 种样品中的 PAHs,各 PAHs 的含量范围见表 3。

## 3 结论

本文建立的方法灵敏、准确,能同时测定食品中 6 种多环芳烃。样品处理简便、快速、净化效果好,各 PAHs 特征峰明显,回收率和重现性均符合食品样品分析要求,适合于食品中 PAHs 的分析检测。

### 参考文献:

[1] Bonnyk L, Gergerp S, Anderst E, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in grilled food[J]. J Agric Food Chem, 1983, 31

(4):867.

[2] Chen B H, Wang C Y, Chiu C P. Evaluation of analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in meat products by liquid chromatography[J]. J Agric Food Chem, 1996, 44(8): 2244~2251.

[3] Peter S. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked meat products and smoke flavouring food additives[J]. J Chromatogr B, 2002, 770:3~18.

[4] 于强,李亚明,张华,等. 利用 GC/MS 测定海洋中贻贝、牡蛎体内的多环芳烃[J]. 质谱学报, 2000, 21(3,4):97~98.

[5] 程元恺. 致癌性多环芳烃(第 1 版)[M]. 北京:人民卫生出版社, 1980.

[6] 段小丽,魏复盛. 苯并(a)芘的环境污染、健康危害及研究热点问题[J]. 世界科技研究与发展, 2002, 24(1): 11~17.

[7] 周泽义,攀耀波,王敏建. 中国食品中 B(a)P 污染和控制[J]. 环境污染治理与设备, 2000, 1(5):66~71.

(上接第 182 页)

保存率,以明确橙汁饮料在贮存期间叶黄素含量的变化,结果见表 4。

表 4 常温、自然光下 10% 橙汁饮料中叶黄素含量的变化

贮存时间(d)	橙汁饮料稀释液的吸光度	保存率(%)
0	0.042	100
5	0.042	100
10	0.041	97.6
15	0.041	97.6
20	0.040	95.2
30	0.038	90.5

结果显示,添加了 5% 叶黄素 CWS 的橙汁饮料在室温、自然光下贮藏时,叶黄素含量保持在较高的水平,稳定性较好,且与常温、自然光下的叶黄素水溶液相比,橙汁饮料中的叶黄素更稳定。这可能是由于橙汁饮料体系中各种微粒和稳定剂给叶黄素提供一定的保护,使得叶黄素对于外界环境条件更显稳定<sup>[2]</sup>。

## 2.3 5% 叶黄素水溶性粉剂与 1% $\beta$ -胡萝卜素乳液应用于橙汁饮料的稳定性比较

按照 10% 橙汁饮料的配方和工艺分别制作添加 5% 叶黄素 CWS 与 1% $\beta$ -胡萝卜素乳液的橙汁饮料,对在高温静置、反复冻融和摇晃条件下的稳定性进行比较。

**2.3.1 高温静置** 将两种橙汁饮料置于 37℃ 的生化恒温箱中,保存 40d,观察其变化。结果显示,添加 1% $\beta$ -胡萝卜素的橙汁饮料出现明显的褪色现象,而添加 5% 叶黄素水溶性粉剂的橙汁饮料颜色保持较好,物理性质稳定。因此,叶黄素作为着色剂使用时,其热稳定性优于 $\beta$ -胡萝卜素。

**2.3.2 反复冻融** 将两种橙汁饮料置于 -18℃ 条件下进行冷冻,一段时间后取出解冻,观察其变化,然后再放置于 -18℃ 条件下继续进行反复冻融实验。橙汁饮料经多次反复冻融后并未出现油圈,只是有褪色现象,此现象 $\beta$ -胡萝卜素比叶黄素更明显。另

外,橙汁饮料在解冻过程中会出现分层现象,上层液体几乎透明,解冻完成后稍加摇晃即分层消失。说明冷冻对叶黄素有很大的破坏作用。

**2.3.3 摇晃** 将两种橙汁饮料在 200r/min 的摇床上摇晃 72h 后,置于常温、自然光下,观察其变化。结果除 $\beta$ -胡萝卜素出现较明显褪色外,其它各项观察指标均未出现明显变化。

## 3 结论

**3.1** 5% 叶黄素水溶性粉剂在果汁饮料中使用具有良好的稳定性和色泽稳定性。为更好的保持叶黄素的稳定性,添加叶黄素的食品在加工过程中应避免剧烈搅拌,在销售和陈列时最好避光、低温保存。

**3.2** 研究表明,5% 叶黄素水溶性粉剂较适宜用于酸性至中性食品中,但在冻结食品中使用的稳定性较差,碱性环境和冷冻均会严重破坏叶黄素的稳定性。

**3.3** 5% 叶黄素水溶性粉剂和 1% $\beta$ -胡萝卜素乳液均可在果汁饮料中使用,但实验表明,5% 叶黄素水溶性粉剂稳定性相对较好。

### 参考文献:

[1] 李永祥,曹端林. 叶黄素的提取及应用研究进展[J]. 山西化工, 2004, 24(1):16~18.

[2] 朱海霞,郑建仙. 叶黄素(Lutein)的结构、分布、物化性质及生理功能[J]. 中国食品添加剂, 2005(5):49~53.

[3] 李浩明. 万寿菊叶黄素及其生理功能研究概况[J]. 中国食品添加剂, 2004(4):31~33.

[4] 彭子模,刘玉祥,马晓东,吕海英. 万寿菊食用色素及其稳定性研究[J]. 武汉植物学研究, 2002, 20(2):141~144.

[5] H E Chen, H Y Peng, B H Chen. Stability of carotenoids and vitamin A during storage of carrot juice[J]. Food Chemistry, 1996, 57(4):497~503.

[6] 孟岳成,何计龙,邵斌.  $\beta$ -胡萝卜素乳液在果汁饮料中的应用及稳定性的研究[J]. 中国食品添加剂, 2005(5):87~96.

# 恒能量同步荧光法测定食品中的多环芳烃

作者: [章汝平](#), [郭健](#)  
作者单位: [龙岩学院化学与材料工程系, 福建龙岩, 364000](#)  
刊名: [食品工业科技](#) [ISTIC](#) [PKU](#)  
英文刊名: [SCIENCE AND TECHNOLOGY OF FOOD INDUSTRY](#)  
年, 卷(期): 2007(12)  
被引用次数: 1次

## 参考文献(7条)

1. [Bonnyk L;Gergerp S;Anderst E Polycyclic aromatic hydrocarbons in grilled food 1983\(04\)](#)
2. [Chen B H;Wang C Y;Chiu C P Evaluation of analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in meat products by liquid chromatography\[外文期刊\] 1996\(08\)](#)
3. [Peter S Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked meat products and smoke flavouring food additives\[外文期刊\] 2002\(1/2\)](#)
4. [于强;李亚明;张华 利用GC/MS测定海洋中贻贝、牡蛎体内的多环芳烃\[期刊论文\]-质谱学报 2000\(3-4\)](#)
5. [程元恺 致癌性多环芳烃 1980](#)
6. [段小丽;魏复盛 苯并\(a\)芘的环境污染、健康危害及研究热点问题\[期刊论文\]-世界科技研究与发展 2002\(01\)](#)
7. [周泽义;攀耀波;王敏建 中国食品中B \(a\) P污染和控制\[期刊论文\]-环境污染治理技术与设备 2000\(05\)](#)

## 本文读者也读过(10条)

1. [唐军. 韩晓强. 栾利新. TANG Jun. HAN Xiao-qiang. LUAN Li-xin 偏最小二乘法同时测定白油中单环及多环芳烃含量\[期刊论文\]-化学试剂2011, 33\(6\)](#)
2. [陆胜勇. 李晓东. 罗建松. 李海洋. 严建华. 岑可法. LU Sheng-yong. LI Xiao-dong. LUO Jian-song. LI Hai-yang. YAN Jian-hua. CEN Ke-fa 在线测量模拟烟气中萘和三氯苯的试验研究\[期刊论文\]-浙江大学学报\(工学版\) 2007, 41\(8\)](#)
3. [何立芳. 章汝平. HE Li-fang. ZHANG Ru-ping 龙岩大气颗粒物中多环芳烃源识别及污染评价\[期刊论文\]-环境科学研究2008, 21\(3\)](#)
4. [陈来国. 冉勇. 麦碧娴. 何江华. 魏秀国 广州周边菜地中多环芳烃的污染现状\[期刊论文\]-环境化学2004, 23\(3\)](#)
5. [焦杏春. 陶澍. 陈素华. 沈伟然. JIAO Xing-chun. TAO Shu. CHEN Su-hua. SHEN Wei-ran 多环芳烃在水稻茎中的分配与影响因素\[期刊论文\]-农业环境科学学报2007, 26\(1\)](#)
6. [章汝平. 陈克华. 何立芳. ZHANG Ru-ping. CHEN Ke-hua. HE Li-fang 大气飘尘中多环芳烃的超声波萃取-恒能量同步荧光法测定\[期刊论文\]-分析测试学报2007, 26\(6\)](#)
7. [周宏伟. 周美娟 多环芳烃诱导的菌群结构变化研究\[期刊论文\]-南方医科大学学报2007, 27\(6\)](#)
8. [王晶. 伦立民. 王清. WANG Jing. LUN Li-min. WANG Qing 胃癌组织中多环芳烃水平变化及意义\[期刊论文\]-山东医药2008, 48\(15\)](#)
9. [王楼明. 杨左军. 李英. 刘丽. 张昱. 陈国峰. 顾浩飞 HPLC法测定矿物油中多环芳烃\[期刊论文\]-分析实验室 2008, 27\(z2\)](#)
10. [章汝平. 何立芳. ZHANG Ru-ping. HE Li-fang 多环芳烃混合物的快速同步荧光光谱分析\[期刊论文\]-分析科学学报2008, 24\(4\)](#)

## 引证文献(1条)

1. [邱如斌. 章汝平. 林水东. 李锦辉. 俞娇丽 恒能量同步荧光光谱法测定食用油中多环芳烃\[期刊论文\]-光谱实验室 2011\(2\)](#)

本文链接: [http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_spgykj200712064.aspx](http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_spgykj200712064.aspx)